

PCT
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation ⁵: C08G 18/48, 18/66, C09J 175/08, C09D 7/00, C08F 2/30	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/13726 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 23. Juni 1994 (23.06.94)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/03526 (22) Internationales Anmeldedatum: 14. Dezember 1993 (14.12.93) (30) Prioritätsdaten: P 42 42 687.1 17. Dezember 1992 (17.12.92) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FISCHER, Herbert [DE/DE]; Neustädterweg 29, D-40229 Düsseldorf (DE). EMMERLING, Winfried [DE/DE]; Am Backes 1, D-41469 Neuss (DE). MÖLLER, Thomas [DE/DE]; Göppinger Strasse 4, D-40593 Düsseldorf (DE). ONUSSEIT, Hermann [DE/DE]; Elsa-Brandström-Strasse 17, D-42781 Haan (DE). HALLER, Werner [DE/DE]; Isarstrasse 8, D-40699 Erkrath (DE). SCHÖTTMER, Bernhard [DE/DE]; Johannes-Hesse-Strasse 31, D-40597 Düsseldorf (DE). HERLFTERKAMP, Bernhard [DE/DE]; Hans-Böckler-Strasse 22, D-46236 Bottrop (DE). FEUSTEL, Dieter [DE/DE]; Fichtestrasse 24, D-40789 Monheim (DE). FRIEDRICH, Klaus [DE/DE]; Obermarktstrasse 41, D-32423 Minden (DE). BÜSCHING,	Hartmut [DE/DE]; Glissen 49, D-31604 Raddestorf (DE). HÜBNER, Norbert [DE/DE]; Brockenstrasse 12, D-40597 Düsseldorf (DE). (81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(54) Title: HYDROPHILIC POLYURETHANES (54) Bezeichnung: HYDROPHILE POLYURETHANE (57) Abstract Described are hydrophilic non-ionic water-soluble high-molecular polyurethanes with a specific viscosity of at least 0.4 (measured on a 1 % aqueous solution at 20 °C). The polyurethanes can be produced essentially from polyethylene glycol and a diisocyanate at 80 to 200 °C, without using a catalyst or solvent. They can be used as a basis for adhesives, in particular fusion and solvent adhesives, to bond e.g. wall-paper and labels. They can also be used as stabilizers in emulsion polymerization and as viscosity-increasing agents in aqueous systems. (57) Zusammenfassung Es werden hydrophile hochmolekulare nichtionische wasserlösliche Polyurethane mit einer spezifischen Viskosität von mindestens 0,4 beschrieben (1 %ige wäßrige Lösung bei 20 °C). Sie sind im wesentlichen aus Polyethylenglykol und einem Diisocyanat ohne Katalysator und ohne Lösungsmittel bei 80 bis 200 °C herstellbar. Sie können als Basis für einen Klebstoff, insbesondere einen Schmelzklebstoff oder Lösungsklebstoff, z.B. zum Kleben von Tapeten und Etiketten verwendet werden. Außerdem können sie als Stabilisator bei der Emulsionspolymerisation oder als Verdickungsmittel für wäßrige Systeme verwendet werden.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

"Hydrophile Polyurethane"

Die Erfindung betrifft hydrophile hochmolekulare nichtionische Polyurethane, ihre Herstellung und ihre Verwendung als Basis für einen Klebstoff und als Stabilisator bei der Emulsionspolymerisation.

Hydrophile Polyurethane gewinnen in Form einer wäßrigen Dispersion zunehmend an Bedeutung. Die Dispersionen können durch Zusatz von Emulgatoren oder durch den Einbau von hydrophilen Gruppen stabilisiert sein. Als hydrophile Gruppe sind ionische Gruppen, insbesondere Salze von Carbonsäuren und Alkalimetallen bzw. Aminen üblich. Es sind aber auch wäßrige Dispersionen von Polyurethanen mit einem nichtionischen inneren Emulgator bekannt.

So wird in der EP 0 497 404 A eine wäßrige Polyurethan-Dispersion auf der Basis von Tetramethylxylol-Diisocyanat beschrieben. Das Polyurethan enthält als inneren Emulgator ein Reaktionsprodukt von Alkoxypolyethylenglykol mit einem Anhydrid, welches dann noch weiter umgesetzt wird mit einem Alkylenoxid, einem Epoxyalkohol oder einem Diglycidylether. Im Beispiel 4 werden a) 133 Gew.-Teile eines Reaktionsproduktes von Methoxypolyethylenglykol und Trimellithsäureanhydrid, das schließlich noch mit Propylenoxid umgesetzt wurde, b) 79 Gew.-Teile Polypropylenglykol, c) 40 Gew.-Teile des Ethylenglykoldiethers von Bisphenol A und d) 146 Gew.-Teile an Isophorondiisocyanat gemischt und 3 Stunden bei 90 °C gehalten. Dann erfolgt bei 45 bis 90 °C eine Kettenverlängerung mit Wasser. Es wurde eine Dispersion mit Partikeln von 50 nm und mit einer guten Wasserbeständigkeit erhalten. Die Dispersion

- 2 -

kann zur Herstellung von Klebstoffen und von Farben verwendet werden.

Nachteilig bei derartigen wäßrigen Polyurethan-Dispersionen ist, daß ihre Viskosität auch bei hohen Feststoffkonzentrationen für viele Einsatzgebiete zu niedrig ist, z.B. zum Verkleben von Tapeten. Außerdem ist die Klebkraft und der Tack der entsprechend stark verdünnten Produkte viel zu gering bzw. nicht vorhanden.

K.C. Frisch untersuchte den thermischen und hydrolytischen Abbau von linearen Polyurethanen (Journal of Polymer Science, Vol. 11 (1973) S. 637-648 und S. 1683-1690). Die Polyurethane wurden aus den Diisocyanaten 2,4- und 2,6-Diisocyanato-toluol (TDI), m- und p-Diisocyanato-xylol (XDI) und 4,4-Diisocyanato-dicyclohexylmethan (HMDI) sowie aus Polyoxyethylenglykol mit dem Äquivalentgewicht 190, 1 485 und 2 955 hergestellt. Teilweise wurde auch noch Ethylenglykol als Kettenverlängerer eingesetzt. Aus diesen Bausteinen wurden Polyurethane in Gegenwart von Zinn-octoat als Katalysator bei etwa 70 °C in Lösungsmitteln hergestellt. Die Hydrolyse wurde anhand einer Lösung von 0,75 g in 25 ml Lösungsmittel mit 10 Vol-% an Isopropanol untersucht. Zur weiteren Verwendung der hergestellten Polyurethane wurde nichts gesagt.

In der US 4 079 028 wird ein niedermolekulares Polyurethan als Verdicker für einen Latex und andere wäßrige Systeme beschrieben. Das Polyurethan enthält mindestens 3 hydrophobe Gruppen mit hydrophilen Polyoxyalkylengruppen dazwischen. So kann ein Polyurethan mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht (M_w) von 71 000 und mit Dodecyl-Endgruppen hergestellt werden, z.B. aus 200 g Polyethylenglykol, 1,7 g Dodecylisocyanat und 1,4 g TDI in Toluol bei 75 °C in Gegenwart von Dibutylzinnlaurat. Das Molekulargewicht liegt im Bereich von 10 000 bis 200 000. Bei den linearen Polyurethanen (s. Beispiele 1 bis 102) beträgt der

- 3 -

Polymerisationsgrad meistens 1 bis 4, maximal 18. Die Tabelle 19 enthält als klare Abgrenzung gegenüber den bekannten linearen Verdickern aus den beiden Komponenten Diol und Monoisocyanat einerseits und Monoalkohol und Diisocyanat andererseits die Reaktionsprodukte aus den drei Komponenten Diol, Diisocyanat und einer monofunktionellen Verbindung wie Monoisocyanat oder einwertige Alkohole oder Amine. Polyethylenglykol, Diisocyanate und gegebenenfalls weitere Polyole werden nicht erwähnt. Die bekannten linearen Polyurethane werden als Verdicker eingesetzt, z.B. auch von Klebstoff-Dispersionen. Nicht erwähnt wird die Verwendung als Klebstoff.

Ähnliches gilt für die US 4,155,892.

In der EP 0 537 900 werden derartige Polyurethane als Verdicker für nichtwäßrige Systeme beschrieben.

Auch in der DE 41 37 247 wird ein Verdicker aus einem linearen Polyurethan beschrieben. Es wird ebenfalls aus einem difunktionellen Isocyanat, einem Polyetherdiol und einem monofunktionellen Alkohol hergestellt.

Daraus ergibt sich als erfindungsgemäße Aufgabe, ein wäßriges System von Polyurethanen bereitzustellen, das bereits bei niedriger Konzentration eine hohe Viskosität hat, das mit Kleistern auch preislich konkurrieren kann und das in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar ist.

Die erfindungsgemäße Lösung ist den Patentansprüchen zu entnehmen. Die Erfindung beruht im wesentlichen auf der Bereitstellung eines hydrophilen hochmolekularen nichtionischen Polyurethans, das in

- 4 -

Wasser löslich ist und dessen Viskosität in Wasser gegebenenfalls durch hydrophobe Wechselwirkungen zusätzlich erhöht wird.

Unter "wasserlöslich" und "hochmolekular" wird die Eigenschaft des Polyurethans verstanden, mit Wasser bei 20 °C eine homogene Mischung zu ergeben, die eine beträchtlich höhere Viskosität als das reine Wasser hat. So beträgt die spezifische Viskosität einer 1 %igen Lösung mindestens 0,4, insbesondere mindestens 0,5, vorzugsweise mindestens 0,7, gemessen bei 20 °C mit einem Ostwald-Viskosimeter. Die Konzentrationsabhängigkeit der spezifischen Viskosität ist im üblichen Maß weitgehend linear. Das durchschnittliche Molekulargewicht M_n beträgt mindestens 10000, vorzugsweise 20000 bis 200000 und besonders bevorzugt 40000 bis 180000 bestimmt nach GPC mit Polystyrol als Eichstandard.

Das hohe Molekulargewicht ergibt sich aus der hohen Viskosität: Die spezifische Viskosität kann bis zu 6,0 betragen, zumindest aber bis zu 4 (1 %ige Lösung bei 20 °C mit einem Ostwald-Viskosimeter). Für Polyurethane mit Polyethylenglykol als alleiniger Diolkomponente ist die Schmelzviskosität bei 175 °C größer als 5, insbesondere größer als 30, vorzugsweise größer als 100 Pas nach Epprecht. Für Polyurethane mit zusätzlichen hydrophoben Diolen ist die Schmelzviskosität größer als 3, vorzugsweise größer als 5 und besonders größer als 10 Pas bei 175 °C. Es können auch Produkte vorkommen, die bei 175 °C schon praktisch fest sind.

3 bis 20 %ige Lösungen haben bei 22 °C eine Viskosität von 20 mPa·s bis standfest (Brookfield, Spindel 7). Eine 2 %ige Lösung hat eine Viskosität von 20 bis 24 000 mPa·s (Brookfield, Spindel 7). Eine 40 %ige Lösung hat eine Viskosität von 700 mPa·s bis standfest, insbesondere von 4 000 bis standfest (Brookfield, Spindel 7).

- 5 -

Aus dem Viskositätsverhalten wird geschlossen, daß es sich um eine weitgehend echte Lösung mit molekularer Verteilung des PUs in dem Wasser handelt. Insbesondere ist das Polyurethan in jedem Verhältnis mit Wasser bei 20 °C mischbar. Es gibt also keine Mischungslücke. Zumindest ist eine wäßrige Lösung mit einem Polymergehalt bis zu 70 Gew.-% herstellbar, bezogen auf die Lösung.

Die wäßrige Lösung ist überraschend stabil. Das gilt nicht nur in Abhängigkeit von der Zeit, sondern auch bei Zusatz von ionischen Verbindungen oder bei Zusatz von organischen Lösungsmitteln. So ist es möglich, bis zu 5 % Kochsalz zuzusetzen. Die wäßrige Lösung ist auch stabil bei Änderung des pH-Wertes. So ist es möglich, den pH-Wert im Bereich von 2 bis 12 zu variieren.

Mit "nichtionisch" ist gemeint, daß das Polyurethan keine ionischen Gruppen als emulgierende Gruppen aufweist, also keine Carboxylat-, Sulfonat-, Phosphonat- oder Ammonium-Gruppen. Die Wasserlöslichkeit ergibt sich vielmehr aus den hydrophilen nichtionischen Gruppen des Polyethylenethers - $[\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}]_n$ -. Dabei ist n eine Zahl von 8 bis 500, insbesondere von 20 bis 300 und vor allem von 50 bis 200. Diese Struktureinheiten leiten sich insbesondere von den als Diolen eingesetzten Polyethylenglykolen ab. Unter Polyethylenglykol sind aber nicht nur Polyadditionsprodukte von Ethylenoxid an Wasser oder Ethylenglykol als Startmolekül zu verstehen, sondern auch Polyadditionen an andere zweiwertige Alkohole, z.B. Butandiol, Hexandiol, 4,4'-Dihydroxy-diphenylpropan. Es können auch mehrere Polyethylenglykole eingesetzt werden, die sich im durchschnittlichen Molekulargewicht unterscheiden. Es können auch Copolymere von Ethylenoxid z.B. mit Propylenoxid verwendet werden, sofern sie genügend wasserlöslich sind, d.h. mehr als 10 g in 100 g Wasser bei 20 °C über 6 Monate gelöst bleiben.

- 6 -

Das Polyethylenglykol kann bis zu 50, vorzugsweise bis zu 40, insbesondere bis zu 30 Gew.-% durch andere Diole ersetzt werden, die einen hydrophoben Rest mit einer Wasserlöslichkeit von höchstens 2 g/100 g Wasser enthalten. Bei dem hydrophoben Rest Y handelt es sich um aliphatische oder alicyclische Strukturen mit 2 bis 44, insbesondere 6 bis 36 C-Atomen. Die Reste können auch aromatische Strukturen enthalten. Die Stellung der beiden OH-Gruppen kann eine gewisse Bedeutung haben, z.B. für die verdickenden bzw. klebtechnischen Eigenschaften. Bevorzugt werden Diole mit mindestens einer primären OH-Gruppe, insbesondere 1,2- oder alpha,omega-Diole. Aber auch Diole mit vicinaler Stellung der OH-Gruppen sind brauchbar.

Ferner können bis 40 % des Polyethylenglykols durch andere Ethergruppenhaltige hydrophobe Diole ersetzt werden mit Molgewichten von 250 bis 6 000, bevorzugt 650 bis 4 000, insbesondere von 1 000 bis 2 000. Konkrete Beispiele für die hydrophoben Diole und Diethergruppenhaltigen sind: Polypropylenglykol (PPG), Polybutylenglykol, Polytetrahydrofuran, Polybutadiendiol und Alkandiole mit 4 bis 44 C-Atomen. Bevorzugte hydrophobe Diole sind Polypropylenglykol, Polytetrahydrofuran mit einem Molekulargewicht von 400 bis 3 000, insbesondere 1 000 bis 2 000 sowie 1,10-Decandiol, 1,12-Dodecandiol, 1,12-Octadecandiol, Dimerfettsäurediol, 1,2-Octandiol, 1,2-Dodecandiol, 1,2-Hexadecandiol, 1,2-Octadecandiol, 1,2-Tetradecandiol, 2-Buten-1,4-diol, 2-Butin-1,4-diol, 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol sowie dessen Ethoxylierungsprodukte, insbesondere mit bis zu 30 Molen EO und schließlich Monofettsäureester des Glycerins mit Fettsäuren, welche bis zu 22 C-Atomen enthalten, z.B. Glycerinmonoester der Behensäure, Ölsäure, Stearinsäure, Myristinsäure.

- 7 -

Vorzugsweise werden die hydrophoben Diole allein oder gemischt in einer Menge von 2 bis 30, insbesondere von 5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die insgesamt eingesetzten Diole verwendet.

Um ein hochmolekulares Polyurethan zu erhalten, ist selbstverständlich auf die Reinheit der Diole zu achten. So sollte der Gehalt an Alkali- und Erdalkalimetallionen unter 500 ppm, insbesondere unter 150 ppm und vorzugsweise unter 10 ppm liegen. Außerdem sollte der Wassergehalt unter 0,5, insbesondere unter 0,1, bevorzugt unter 0,05 Gew.-% nach K. Fischer liegen.

Die genannten Diole sind alle bekannt und zum größten Teil auch käuflich im normalen Chemikalienhandel zu erwerben.

Neben den Diolen sind die Diisocyanate wesentliche Bausteine des erfindungsgemäßen Polyurethans. Dabei handelt es sich um Verbindungen der allgemeinen Struktur $O=C=N-X-N=C=O$, wobei X ein aliphatischer, alicyclischer oder aromatischer Rest ist, vorzugsweise ein aliphatischer oder alicyclischer Rest mit 4 bis 18 C-Atomen.

Beispielsweise seien als geeignete Isocyanate genannt 1,5-Naphthylendiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), hydriertes MDI (H_{12} MDI), Xylylendiisocyanat (XDI), Tetramethylxylylendiisocyanat (TMXDI), 4,4'-Diphenyldimethylmethandiisocyanat, Di- und Tetraalkyldiphenylmethandiisocyanat, 4,4'-Dibenzylendiisocyanat, 1,3-Phenylendiisocyanat, 1,4-Phenylendiisocyanat, die Isomeren des Toluylendiisocyanats (TDI), 1-Methyl-2,4-diisocyanato-cyclohexan, 1,6-Diisocyanato-2,2,4-trimethylhexan, 1,6-Diisocyanato-2,4,4-trimethylhexan, 1-Isocyanatomethyl-3-isocyanato-1,5,5-trimethylcyclohexan (IPDI), chlorierte und bromierte Diisocyanate, phosphorhaltige Diisocyanate, 4,4'-Diisocyanatophenylperfluorethan,

- 8 -

Tetramethoxybutan-1,4-diisocyanat, Butan-1,4-diisocyanat, Hexan-1,6-diisocyanat (HDI), Dicyclohexylmethandiisocyanat, Cyclohexan-1,4-diisocyanat, Ethylen-diisocyanat, Phthalsäure-bis-isocyanatoethylester, ferner Diisocyanate mit reaktionsfähigen Halogenatomen, wie 1-Chlormethylphenyl-2,4-diisocyanat, 1-Brommethylphenyl-2,6-diisocyanat, 3,3-Bis-chlormethylether-4,4'-diphenyldiisocyanat. Schwefelhaltige Polyisocyanate erhält man beispielsweise durch Umsetzung von 2 mol Hexamethylen-diisocyanat mit 1 mol Thiodiglykol oder Dihydroxydihexylsulfid. Weitere wichtige Diisocyanate sind Trimethylhexamethylendiisocyanat, 1,4-Diisocyanatobutan, 1,12-Diisocyanatododecan und Dimerfettsäure-diisocyanat. Besonders geeignet sind: Tetramethylen-, Hexamethylen-, Undecan-, Dodecamethylen-, 2,2,4-Trimethylhexan-, 1,3-Cyclohexan-, 1,4-Cyclohexan-, 1,3- bzw. 1,4-Tetramethylxylol-, Isophoron-, 4,4-Dicyclohexylmethan- und Lysinester-Diisocyanat. Ganz besonders bevorzugt ist das Tetramethylxyloldiisocyanat, insbesondere das m-TMXDI von der Fa. Cyanamid.

Das Molverhältnis von Diol zu Diisocyanat sollte möglichst in der Nähe von 1 : 1 liegen, um ein hohes Molekulargewicht zu erzielen. Das Molverhältnis beträgt im allgemeinen 1 : 0,95 bis 1 : 1,25, vorzugsweise 1 : 0,95 bis 1 : 1,12 und ganz bevorzugt 1 : 0,98 bis 1 : 1,1.

Wenn auf ein besonders hohes Molekulargewicht Wert gelegt wird, sollte auf bekannte Weise eine Kettenverlängerung vorgenommen werden, indem zunächst Prepolymere mit überschüssigem Diisocyanat hergestellt werden, die dann anschließend mit kurzkettigen Diolen oder Diaminen oder mit Wasser verlängert werden. Als Kettenverlängerer seien konkret genannt:

- 9 -

- die üblichen gesättigten und ungesättigten Glykole, wie Ethylenglykol oder Kondensate des Ethylenglykols, Butandiol-1,3, Butandiol-1,4, Butendiol, Propandiol-1,2, Propandiol-1,3, Neopentylglykol, Hexandiol, Bis-hydroxymethyl-cyclohexan, Dioxyethoxyhydrochinon, Terephthalsäure-bis-glykolester, Bernsteinsäure-di-2-hydroxyethylamid, Bernsteinsäure-di-N-methyl-(2-hydroxy-ethyl)amid, 1,4-Di(2-hydroxy-methyl-mercapto)-2,3,5,6-tetrachlorbenzol, 2-Methylenpropandiol-(1,3), 2-Methylpropandiol-(1,3);
- aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Diamine wie Ethylendiamin, Hexamethylendiamin, 1,4-Cyclohexylendiamin, Piperazin, N-Methyl-propylendiamin, Diaminodiphenylsulfon, Diaminodiphenylether, Diaminodiphenyldimethylmethan, 2,4-Diamino-6-phenyltriazin, Isophorondiamin, Dimerfettsäurediamin, Diaminodiphenylmethan oder die Isomeren des Phenylendiamins. Weiterhin auch Carbohydrazide oder Hydrazide von Dicarbonsäuren.
- Aminoalkohole wie Ethanolamin, Propanolamin, Butanolamin, N-Methyl-ethanolamin, N-Methyl-isopropanolamin; Diethanolamin, Triethanolamin sowie Di- oder Tri(Alkanolamine).
- aliphatische, cycloaliphatische, aromatische und heterocyclische Mono- und Diaminocarbonsäuren wie Glycin, 1- und 2-Alanin, 6-Aminocaprinsäure, 4-Aminobuttersäure, die isomeren Mono- und Diaminobenzoessäuren, die isomeren Mono- und Diaminonaphthoesäuren,

Die erfindungsgemäßen Polyurethane können sowohl in einem einstufigen als auch in einem zweistufigen Verfahren hergestellt werden. In dem zweistufigen Verfahren wird zunächst ein

- 10 -

Prepolymeres hergestellt, indem ein Teil der Polyole, z.B. die hydrophilen, mit dem Diisocyanat vorreagieren. Dann wird das nächste Polyol zugesetzt.

Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Polyurethan jedoch in einem einstufigen Verfahren hergestellt. Dabei werden zunächst alle Ausgangsstoffe in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels bei einem Wassergehalt von weniger als 0,5 Gew.-% gemischt. Die Mischung wird auf 80 bis 200 °C, insbesondere auf 100 bis 180 °C und vorzugsweise auf 130 bis 170 °C ca. 1 bis 30 Stunden erhitzt. Die Reaktionszeit kann durch Anwesenheit von Katalysatoren verkürzt werden. Insbesondere sind tertiäre Amine brauchbar, z.B. Triethylamin, Dimethylbenzylamin, Bis-Dimethylaminoethylether und Bis-Methylaminomethylphenol. Besonders geeignet sind 1-Methylimidazol, 2-Methyl-1-vinylimidazol, 1-Allylimidazol, 1-Phenylimidazol, 1,2,4,5-Tetramethylimidazol, 1(3-Aminopropyl)imidazol, Pyrimidazol, 4-Dimethylamino-pyridin, 4-Pyrrolidinopyridin, 4-Morpholinopyridin, 4-Methylpyridin. Vorzugsweise wird jedoch ohne Katalysator gearbeitet. Auch das Lösungsmittel wird zweckmäßigerweise weggelassen. Darunter werden inerte organische flüssige Stoffe mit einem Siedepunkt unter 200 °C bei Normaldruck verstanden.

Die erhaltenen erfindungsgemäßen Polyurethane sind bei Raumtemperatur fest und kristallin. Der Kristallisationsgrad schwankt in weiten Bereichen je nach den Ausgangsstoffen und den Kristallisationsbedingungen. Er liegt im allgemeinen bei 20 bis 80 %, insbesondere bei 30 bis 65 %, bezogen auf den Kristallisationsgrad, von käuflichem längerkettigem Polyethylenglykol speziell Polyethylenglykol 6 000 (gemessen mit DSC). Der Schmelzpunkt liegt bei ca. 60 bis 80 °C.

Die erfindungsgemäßen Polyurethane sind in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar. Eine viskose Lösung ist beim Auftrag auf

- 11 -

wasseraufsaugende Substrate klebrig. Die trockene Verklebung kann durch Einwirkung von Wasser oder von Wärme bei ca. 60 bis 80 °C wieder gelöst werden. Eine Klebstoffschicht kann mit Wasser reaktiviert werden.

Aufgrund dieser Eigenschaften eignet sich das erfindungsgemäße Polyurethan als Basis zur Herstellung von wasserlöslichen Schmelzklebstoffen oder wiederbefeuchtbaren Klebstoffen für Papier, Wandbeläge und Etiketten. Für diese Anwendung dürfte es von großer Bedeutung sein, daß die erfindungsgemäßen Polyurethane nicht hygroscopisch sind.

Insbesondere eignet sich das erfindungsgemäße Polyurethan als Tapetenklebstoff, vor allem wenn in dem hydrophoben Rest (Komponente c) Y ein Alkylen- oder Cycloalkylen-Rest mit 2 bis 44 C-Atomen ist, wobei die verknüpften Radikale in 1,2- oder alpha, omega-Stellung stehen und wobei die Komponente c) 5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten a) und b) im Polyurethan ausmacht. Das erfindungsgemäße Polyurethan ergibt bereits alleine, das heißt ohne weitere Additive, als 0,5 bis 10, insbesondere 1 bis 5 gewichtsprozentige wäßrige Lösung einen guten Tapetenklebstoff mit universellen Haftungseigenschaften, z.B. auf Kunststoffen wie PVC- oder auf lackierten Flächen. Seine Klebkraft ist so hoch, daß ohne weiteres auch schwere Tapeten damit verklebt werden können. Aufgrund der hohen und steuerbaren Wasserfestigkeit eignet er sich insbesondere zum Tapezieren in Feuchträumen. Natürlich können auch die üblichen nicht filmbildenden Additive zugesetzt werden, wie z.B. Emulgatoren, Farbstoffe und Geruchsstoffe. Die erfindungsgemäßen Polyurethane lassen sich aber auch mit anderen Polymeren aus Tapetenklebstoffen gut mischen, ohne deren Redispergierbarkeit negativ zu beeinflussen. So können insbesondere Celluloseether in den bisherigen Klebstoff-Rezepturen ganz oder teilweise ersetzt werden. Es ist aber auch der Ersatz der anderen

- 12 -

filmbildenden Komponenten möglich, also z.B. der von Stärkeethern und von redispergierbaren Polymeren. Selbstverständlich ist aber auch eine Kombination mit allen diesen drei Stoffklassen möglich. Zu der Stoffklasse der wasserlöslichen Celluloseether zählen nichtionische Stoffe wie Methyl-, Methyl-hydroxyethyl-, Methyl-hydroxypropyl-, Hydroxypropyl- und Hydroxyethyl-Cellulose. Zu dem ionischen wasserlöslichen Celluloseether zählen z.B. Methyl/Carboxymethyl- und Carboxymethyl-Cellulose. Zu der Stoffklasse der wasserlöslichen Stärkederivate zählen z.B. Quell-, Carboxymethyl-, Hydroxypropyl-, und Hydroxypropyl-carboxymethyl-Stärke. Zu der Stoffklasse der in Wasser bei Raumtemperatur redispergierbaren Polymeren zählen insbesondere Homo- und/oder Copolymere von Vinylestern mit niedrigen Carbonsäuren mit 1 bis 22, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen wie z.B. Vinylacetat, Vinylpropionat und Vinylaurat. Auch Copolymerisate, insbesondere von Vinylacetat mit folgenden Comonomeren sind von Bedeutung: Maleinate, Ethylen und Vinylchlorid. Aber auch Homo- und Copolymere von (Meth)acrylaten mit 1 bis 4 C-Atomen in der Alkohol-Komponente können verwendet werden, z.B. Styrolacrylate.

Auch in minearlichen Bindemitteln lassen sich die erfindungsgemäßen Polyurethane vorteilhaft einsetzen, z.B. in Fliesen-Klebstoffen. Dafür eignen sich zweckmäßigerweise Polyurethane, in denen X ein Rest von n-Tetramethylxyloldiisocyanat ist und in denen Y eine Alkylen- oder Cycloalkylen-Gruppe mit 2 bis 44 C-Atomen mit einer 1,2- oder alpha,omega-Stellung der radikalischen C-Atome ist und wobei die Komponente c) 5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Summe a) + b) in Polyurethan ausmacht. Insbesondere wird als hydrophobes Diol 1,12-Dodecandiol oder Dimerdiol eingesetzt. Ein konkretes Beispiel für die Zusammensetzung eines Fliesenklebstoffes ist z.B.: 35 Gew.-Teile von Portland-Zement F-45, 62 Gew.-Teile von Quarzsand F-36, 3 Gew.-Teile

- 13 -

von Vinylacetat-Copolymeren und 69 Gew.-Teile einer 4 %igen wäßrigen Lösung des erfindungsgemäßen Polyurethans, wobei X = TMXDI und Y Reste des 1,2-Dodecandiols bzw. Dimerdiols sind.

Die erfindungsgemäßen Polyurethane eignen sich auch zur Teppichfixierung. Sie zeichnen sich durch eine relativ große Wasserlöslichkeit sowie durch eine längere Verschiebbarkeit der Teppiche beim Verlegen aus.

Die erfindungsgemäßen Polyurethane eignen sich auch zur Stabilisierung zweiphasiger Systeme mit Wasser als kontinuierlicher Phase, insbesondere bei der Suspensions- und Emulsions-Polymerisation. Sie eignen sich insbesondere als Stabilisator bei der Emulsions-Polymerisation von Vinylacetat und Vinylchlorid, sei es zur Herstellung von Homopolymerisaten oder von Copolymerisaten wie Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren. Zweckmäßigerweise beträgt ihre Konzentration 2,5 bis 10 g/100 g Emulsion, insbesondere 3 bis 7 g/100 g.

Die erfindungsgemäßen Polyurethane eignen sich auch als Verdickungsmittel bzw. Quellmittel für wäßrige Systeme, da sie bereits in geringen Konzentrationen die Viskosität stark erhöhen. Bemerkenswert ist, daß die Verdickerwirkung durch Elektrolyte kaum beeinflußt wird und durch Zusätze an nichtionischen Tensiden noch erheblich gesteigert werden kann. Für diesen Zweck eignen sich insbesondere Polyurethane, bei denen sich Y von Polypropylenglykol, Polytetrahydrofuran, 1,12-Dodecandiol, 1,12-Octadecandiol oder Dimerdiol ableitet. Die Komponente c) sollte in einer Menge von 5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten a) + c) in Polymeren vorliegen. Die bevorzugten Einsatzbereiche als Verdickungsmittel sind: Klebstoffdispersionen, Kosmetika, Handgeschirrspülmittel und Systeme im Bereich von Mining Oilfield.

- 14 -

Die für die Verdickung geeigneten nichtionischen Tenside können zugesetzt werden in Mengen von 1 bis 99, insbesondere 10 bis 80 und vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-%, bezogen auf die Mischung aus Polyurethan und nichtionischem Tensid.

Unter nichtionischen Tensiden sind zu verstehen:

1. Partielle Ester von Polyalkoholen: z.B. Glycerinmono- bzw. -distearate und -oleate, Sorbitmonostearat und -oleat.
2. Ethylenoxid- bzw. Propylenoxid-Addukte: z.B. mit Fettsäuren, Fettalkoholen, Fettaminen (diese Produkte können auch kationaktive Eigenschaften haben), partiellen Fettsäureestern mehrwertiger Alkohole, meist des Glycerins und des Sorbits, Alkylphenolen, Wasser (Polyalkylenglykols).
3. Amide höherer Fettsäuren: z.B. Stearinsäureethanolamid, allgemeine Fettsäureamide.
4. Lecithine.
5. Steroide: z.B. Cholesterin, Dihydrocholesterin, Hydroxycholesterin, Phytosterine, Zymosterin (Protegin, Eucerin, Amphocerin, Dehymuls u.a.).

Typische Beispiele für nichtionische Tenside sind Fettalkoholpolyglykoether, Alkylphenolpolyglykoether, Fettsäurepolyglykolester, Fettsäureamidpolyglykoether, Fettaminpolyglykoether, alkoxylierte Triglyceride, Alk(en)yloligoglykoside, Fettsäureglucamide, Polyolfettsäureester, Zuckerester, Sorbitanester und Polysorbate. Sofern die nichtionischen Tenside Polyglykoetherketten enthalten, können sie eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Besonders geeignet sind Ethoxylierungsprodukte von Fettsäuren oder Fettalkoholen der allgemeinen Formel

- 15 -

O

"



R bedeutet einen linearen oder verzweigten Alkylrest, der gesättigt oder ungesättigt sein kann.

R kann aus 1 bis 43, vorzugsweise aus 6 bis 23, insbesondere 8 bis 23 besonders bevorzugt 12 bis 23 C-Atomen aufgebaut sein. Die Ethoxylierungsprodukte können auch aus Gemischen von Fettsäuren oder Fettalkoholen unterschiedlicher Alkylreste bestehen.

A in den oben erwähnten Formeln bedeutet eine Kette von 1 bis 200, vorzugsweise 3 bis 50, insbesondere 4 bis 30, Ethylenoxideinheiten. Weiterhin können bis zu 80 Äquivalente, vorzugsweise bis zu 50 Äquivalente an Ethylenoxideinheiten durch Propylenoxideinheiten ersetzt sein. Die Endgruppe der Alkylenoxideinheiten kann aus einer Hydroxylfunktion bestehen. Wahlweise kann deren O-Atom jedoch auch mit Alkyl-, Alkenyl- oder Aralkylgruppen verethert sein.

Die Erfindung wird anhand folgender Beispiele im einzelnen erläutert:

- 16 -

B e i s p i e l e**A) Herstellung und Eigenschaften von wasserlöslichen hochmolekularen Polyurethanen**Beispiel 1

In einem 2 l Dreihalskolben mit Rührer und N₂-Zuleitung wurden 1 500 g Polywachs 6000 (Polyethylenglykol Lipoxol - Fa. Hüls; 0,5 Äquivalent) 1 h bei 80 °C und 1 mbar Unterdruck entwässert. Danach wurde mit N₂ belüftet, 67,2 g m-TMXDI (Fa. Cyanamid; 0,55 Äquivalent) zugegeben und bei 170 °C in N-Atmosphäre N₂ gerührt. Nach 5 h betrug der NCO-Gehalt 0,06 %. Es wurde heiß abgefüllt.

Schmelzviskosität: 61 Pa·s (175 °C, Epprecht)

Viskosität (40 %ige wäßrige Lösung): 17 000 mPa·s (Sp. 7, Brookfield),

spez. Viskosität (1 %ige wäßrige Lösung): 0,9 (Ostwald)

Beispiel 1a

In einem 1 l Dreihalskolben mit Rührer und N₂-Zuleitung wurden 620 g Polywachs 6000 (Polyethylenglykol Lipoxol - Fa. Hüls; 1 Äquivalent) 1 h bei 80 °C und 1 mbar Unterdruck entwässert. Danach wurde mit N₂ belüftet, 26,4 g m-TMXDI (Fa. Cyanamid; 1,08 Äquivalente) zugegeben und homogenisiert. Die Substanz wurde dann in eine Weißblechdose umgefüllt und bei 145 °C getempert. Nach 2 h betrug der NCO-Gehalt 0,1 %. Es wurde heiß abgefüllt.

Schmelzviskosität: 105 Pas (175 °C, Epprecht),

Viskosität (40 % wäßrige Lösung): 33 000 mPas,

spez. Viskosität (1 % wäßrige Lösung): 1,1 (Ostwald).

- 17 -

Beispiel 2

Analog zu Beispiel 1 wurden in einem 500 ml Kolben 240 g Polywachs 6000 (0,08 Äquivalent) und 20 g Voranol P 2000 (Polypropylenglykol der Fa. Dow; 0,02 Äquivalent) entwässert.

Zugabe von 12,46 g m-TMXDI (0,102 Äquivalent).

Nach 5 h betrug der NCO-Gehalt 0,08 %.

Schmelzviskosität: 25 Pa·s (175 °C, Epprecht)

Viskosität (40 %ige wäßrige Lösung): 300 000 mPa·s (Sp. 7, Brookfield), spez. Viskosität (1 %ige wäßrige Lösung): 0,8 (Ostwald).

Beispiel 3

Analog zu Beispiel 1 wurden in einem 1 l Kolben

450 g Polywachs 6000 (0,15 Äquivalent) und

150 g Voranol P 2000 (0,15 Äquivalent) entwässert.

Zugabe von 37,4 g m-TMXDI (0,306 Äquivalent).

Nach 5 h betrug der NCO-Gehalt 0,12 %.

Schmelzviskosität: 6 bis 8 Pa·s (175 °C, Epprecht)

Viskosität (20 %ige wäßrige Lösung): 600 mPa·s (Sp. 7, Brookfield)

spez. Viskosität (1 %ige wäßrige Lösung): 0,6 (Ostwald).

- 18 -

Beispiel 4

Analog zu Beispiel 1 wurden in einem 500 ml Kolben

240 g Polywachs 6000 (0,08 Äquivalent) u.

20 g PTHF 2000 (Polytetrahydrofuran der Fa. BASF; 0,02 Äquivalent) entwässert.

Zugabe von 12,46 g m-TMXDI (0,102 Äquivalent).

Nach 5 h betrug der NCO-Gehalt 0,06 %.

Schmelzviskosität: 21 Pa·s (175 °C, Epprecht)

Viskosität (20 %ige wäßrige Lösung): 8 000 mPa·s (Sp. 7, Brookfield), spez. Viskosität (1 %ige wäßrige Lösung): 0,85 (Ostwald).

Beispiel 5

Analog zu Beispiel 1 wurden in einem 500 ml Kolben 300,4 g Polydiol 600 (Polyethylenglykol - Fa. Hüls; 0,88 Äquivalente entwässert.

Zugabe von 108,9 g m-TMXDI (1,01 Äquivalent).

Nach 5 Stunden betrug der NCO-Gehalt 0,14 %.

Schmelzviskosität: 0,4 Pa·s (175 °C, Epprecht).

Viskosität (100 %ig): 600 000 mPa·s (Sp. 7, Brookfield), spez.

Viskosität (1 %ige wäßrige Lösung, Ostwald): 0,2.

Beispiel 6

Analog zu Beispiel 1 wurden in einem 500 ml Kolben 233,80 g Polywachs 12 000 (0,04 Äquivalent) entwässert.

Zugabe von 5,1 g m-TMXDI (0,042 Äquivalent).

Nach 5 h betrug der NCO-Gehalt 0 %.

Schmelzviskosität: 20 Pa·s (175 °C; Epprecht).

Viskosität (40 %ige wäßrige Lösung): 4 600 mPa·s (Sp.7, Brookfield), spez. Viskosität (1 %ige wäßrige Lösung, Ostwald): 1,7.

- 19 -

Beispiel 7

Analog zu Beispiel 1 wurden in einem 500 ml Kolben 300 g Polywachs 6 000 (0,1 Äquivalent) und

20,2 g 1,12-Dodecandiol (Fa. Fluka; 0,2 Äquivalent) entwässert.

Zugabe von 37,9 g m-TMXDI (0,31 Äquivalent).

Nach 5 Stunden betrug der NCO-Gehalt 0,12 %.

Schmelzviskosität: 40 Pa·s (175 °C, Epprecht).

Viskosität (4 %ige wäßrige Lösung): 20 000 mPa·s (Brookfield, Sp. 7), spez. Viskosität (1 %ige wäßrige Lösung, Ostwald): 0,5.

Beispiel 7a

Der Versuch wurde analog zu Beispiel 7 durchgeführt, wobei die Reaktionstemperatur bei 150 °C lag.

Viskosität (4 %ige wäßrige Lösung): 5 200 mPa·s (Brookfield, Sp. 7).

Beispiel 8

Analog zu Beispiel 1 wurden in einem 500 ml Kolben 216 g PW 6000 (vorbehandelt mit Ionenaustauscher Lewatit SP 112 - Fa. Bayer; 0,073 Äquivalent) entwässert.

Zugabe von 9,8 m-TMXDI (0,08 Äquivalent).

Nach 24 Stunden betrug der NCO-Gehalt 0,1 %.

Schmelzviskosität: 2,4 Pa·s (175 °C, Epprecht).

Viskosität (40 %ige wäßrige Lösung): 800 mPa·s (Sp. 7; Brookfield), spez. Viskosität (1 %ige wäßrige Lösung; Ostwald): 0,5.

- 20 -

Beispiel 9

Analog zu Beispiel 1 wurden in einem 500 ml Kolben 190,8 g PW 6000 (vorbehandelt mit Tonsil standard; 0,071 Äqu.) entwässert.

Zugabe von 7,7 g Trimethylhexamethyldiisocyanat (Fa. Hüls; 0,074 Äquivalente).

Nach 4 Stunden betrug der NCO-Gehalt 0 %.

Schmelzviskosität: > 64 Pa·s (175 °C, Epprecht).

Viskosität (20 %ige wäßrige Lösung): 3 000 mPa·s (Sp. 7, Brookfield), spez. Viskosität (1 %ige wäßrige Lösung; Ostwald): 2,2.

Beispiel 10

Analog zu Beispiel 1 wurden in einem 500 ml Kolben 300 g PW 6000 (0,1 Äquivalent) und 18,35 g Hexadecandiol-1,2 (0,14 Äquivalent) entwässert.

Zugabe von 30,55 g m-TMXDI (0,25 Äquivalent).

Nach 4 Stunden betrug der NCO-Gehalt 0 %.

Schmelzviskosität: 1 Pa·s (175 °C; Epprecht).

Viskosität (20 %ige wäßrige Lösung): 65 000 mPa·s (Sp. 7, Brookfield), spez. Viskosität (1 %ige wäßrige Lösung, Ostwald): 0,6.

- 21 -

Beispiel 11

Analog zu Beispiel 1 wurden in einem 500 ml Kolben 133,55 g PW 6000 (vorbehandelt mit Tonsil standard; 0,05 Äquivalent) entwässert.

Zugabe von 6,7 g m-TMXDI (0,055 Äquivalent).

Nach 6 Stunden betrug der NCO-Gehalt 0,2 %.

Zugabe von 0,7 g Diphenylmethandiamin (0,007 Äquivalent).

Nach 1 Stunde betrug der NCO-Gehalt 0 %.

Schmelzviskosität: 56 Pa·s (175 °C; Epprecht).

Viskosität (20 %ige wäßrige Lösung): 400 mPa·s (Sp. 7, Brookfield),

spez. Viskosität (1 %ige wäßrige Lösung, Ostwald): 1,1.

Bei den Beispielen 12 und 13 handelt es sich um PEG/PPG-Beispiele zum Beweis der Löslichkeitsgrenze von PPG (Beispiel 12 noch löslich, Beispiel 13 unlöslich in Wasser). Löslichkeitsgrenze ~ 60 % PEG, 40 % PPG.

Beispiel 12

Analog zu Beispiel 1 wurden in einem 1 l Kolben 390 g Polywachs 6000 (0,13 Äquivalent) und 220 g Voranol P 2000 (0,22 Äquivalent) entwässert. Zugabe von 44,6 g m-TMXDI (0,365 Äquivalent).

Nach 5 Stunden betrug der NCO-Gehalt 0,2 %.

Schmelzviskosität < 1 Pa·s (175 °C; Epprecht).

Viskosität (30 %ige wäßrige Lösung): 5 000 mPa·s (Sp. 7, Brookfield), spez. Viskosität (1 %ige wäßrige Lösung; Ostwald):

0,4.

- 22 -

Beispiel 13

Analog zu Beispiel 1 wurden in einem 500 ml Kolben 150 g Polywachs 6000 (0,05 Äquivalent) und 130 g Voranol P 2000 (0,13 Äquivalent) entwässert. Zugabe von 22,85 g m-TMXDI (0,187 Äquivalent).

Nach 8 Stunden betrug der NCO-Gehalt 0,2 %.

Schmelzviskosität < 1 Pa·s (175 °C; Epprecht).

Beispiel 14 (Einbau von Dimerdiol)

Analog zu Beispiel 1 wurden in einem 500 ml Kolben 300 g Polywachs 6000 (0,1 Äquivalent) und 18,9 g Dimerdiol (0,07 Äquivalent) entwässert. Zugabe von 22,0 g m-TMXDI (0,18 Äquivalent).

Nach 5 Stunden betrug der NCO-Gehalt 0,094 %.

Schmelzviskosität: 32 Pa·s (175 °C; Epprecht).

Viskosität (5 %ige wäßrige Lösung): 40 000 mPa·s (Sp. 7, Brookfield), spez. Viskosität (1 %ige wäßrige Lösung, Ostwald): 2,3.

- 23 -

Beispiel 15

Analog zu Beispiel 1 wurden in einem 5 l Kolben 1772 g Polywachs 6000 (0,6 Äquiv.), 137 g 1,12-Octadecandiol (0,84 Äquiv.) entwässert.

Zugabe von 183 g m-TMXDI (1,5 Äquiv.).

In Abwandlung zu Beispiel 1 wurde die Reaktion bei einer Temperatur von 150 °C durchgeführt,

Versuchsdauer 4,5 Std.,

Schmelzviskosität 27,5 Pas (175 °C, Epprecht),

spez. Viskosität: 1,1,

Viskosität (3 %ige wäßrige Lösung): 16000 mPas.

B) Anwendung der Polyurethane**I. Klebeeigenschaften von 40 %igen wäßrigen Lösungen**

Geprüft wurde die Zugscherfestigkeit von Holz-Holz-Verklebungen nach DIN 53283:

Beispiel 1	6,8 N/mm ²
Beispiel 2	4,6 N/mm ²
Beispiel 3	2,8 N/mm ²
Beispiel 4	6,6 N/mm ²

II. Klebeeigenschaften als Schmelzklebstoff

Geprüft wurde die Zugscherfestigkeit von Holz/Holz-Verklebungen nach DIN 53283:

Beispiel 1	8,3 N/mm ²
2	5,3 "
3	5,0 "
4	7,8 "
6	5,8 "
7	7,5 "
11b	8,9 "

- 24 -

III. Klebeeigenschaften einer verdünnt wäßrigen Lösung (Tapetenkleister)

Eine 5 %ige Lösung (Beispiel 7; Viskosität: 25 000 mPa·s, Sp.7, Brookfield) wurde auf Papier aufgetragen und mit Gipskarton bzw. Gipsputz verklebt. Nach dem Trocknen war eine so feste Verbindung zwischen Papier und Untergrund gegeben, daß bei Schälversuchen Papierausriß auftrat.

IV. Verwendung als Schutzkolloid

- a) Homopolymerisation von Vinylacetat unter Verwendung des Polyurethans nach Beispiel 1 und des Emulgators Nonylphenol x 10 EO.

In einem Reaktionsgefäß, das mit Rührer, Thermometer, zwei Zutropfgefäßen sowie einem Rückflußkühler versehen ist, wurden in 850 g entsalztem Wasser 10 g eines Umsetzungsproduktes von p-Alkylphenol (mit 6 bis 15 C-Atomen im Alkylrest) und 6,5 bis 30 Mol Ethylenoxid, 2 g Natriumhydrogencarbonat und 100 g eines Umsetzungsproduktes aus Polyethylenglykol und Isocyanat bei Temperaturen > 80 °C gelöst. Zu dieser Lösung wird bei 80 °C eine Lösung aus 0,5 g Natriumformaldehydsulfoxylat in 50 g entsalztem Wasser gegeben. Im Zutropfgefäß A werden 887 g Vinylacetat Monomer bereitgestellt. Im Zutropfgefäß B werden eine Mischung aus 0,5 g t-Butylhydroperoxid und 100 g entsalzenem Wasser bereitgestellt.

Bei Temperaturen zwischen 75 und 80 °C wird mit der kontinuierlichen Dosierung aus den Zutropfgefäßen A und B begonnen. Nach Einsetzen der Polymerisation wird die kontinuierliche Dosierung aus A und B so gesteuert, daß sich eine Reaktionstemperatur von 80 bis 85 °C einstellt. Die Reaktionsdauer beträgt ca. 3,5 bis 4 Stunden.

- 25 -

- b) Copolymerdispersion unter Verwendung des Polyurethans nach Beispiel 1 und des Emulgators Nonylphenol x 10 EO.

In einem Reaktionsgefäß (wie unter a beschrieben) werden in 849 g entsalztem Wasser 40 g eines Umsetzungsproduktes von p-Alkylphenol (mit 6 bis 15 C-Atomen im Alkylrest) und 6,5 bis 30 Mol Ethylenoxid und 150 g eines Umsetzungsproduktes aus Polyethylenglykol und Isocyanat bei Temperaturen > 80 °C gelöst. Zu dieser Lösung wird bei 80 °C eine Lösung aus 1,5 g Natriumformaldehydsulfoxylat in 50 g entsalztem Wasser gegeben.

Im Zutropfgefäß A werden 539 g Vinylacetat Monomer und 270 g Maleinsäuredibutylester gemischt und bereitgestellt. Im Zutropfgefäß B werden eine Mischung aus 0,5 g t-Butylhydroperoxid und 100 g entsalztem Wasser bereitgestellt. Bei einer Temperatur zwischen 75 und 80 °C wird mit den kontinuierlichen Dosierungen aus den Zutropfgefäßen A und B begonnen. Nach Einsetzen der Polymerisation wird die kontinuierliche Dosierung so gesteuert, daß sich eine Reaktionstemperatur von 80 bis 85 °C einstellt. Die Reaktionsdauer beträgt ca. 3,5 bis 4 Stunden.

In beiden Fällen resultierten stabile koagulatfreie Dispersionen mit einer Teilchengröße von 660 nm. Die Dispersionen ergeben relativ weiche gut wasserfeste Filme.

V. Verwendung als Verdickungsmittel

Die verdickende Wirkung der erfindungsgemäßen Polyurethane sowie das Zusammenwirken mit Salzen und mit nichtionischen Tensiden wird durch folgende Beispiele veranschaulicht.

Tabelle 1: Verwendung der erfindungsgemäßen Polyurethane als Verdickungsmittel:
Viskosität (Brookfield, 22 °C) in Pas als Funktion der Polymerkonzentration

Lfd. Nr.	Ausgangsprodukte für das PU			Äquivalents- verhältnis	Konzentration des PU in Wasser in Gew.-%				
	Polyethylen- glykol	hydrophobes Diol	Isocyanat		5	4	3	2	1
1 .	PEG 6000	1,12-C ₁₂ -Diol	TMXDI	1 : 2 : 3,1					
a)	ohne NaCl-Zusatz				standfest	24000	5000	200	100
b)	mit 1 Gew.-% an NaCl				standfest	17000		200	
c)	mit 5 Gew.-% an NaCl				standfest	13000		200	
d)	mit 20 Gew.-% an NaCl				standfest	100			
e)	ohne NaCl-Zusatz				standfest	52000	11000	300	200
2.	PEG 6000	1,12-C ₁₈ -Diol	TMXDI	1 : 1,4 : 2,5	standfest	60000	14000	600	100
3.	PEG 6000	Loxanol	TMXDI	1 : 1,4 : 2,5	standfest		16000	400	100
4.	PEG 6000	Dimerdiol	TMXDI	1 : 1,1 : 2,2	standfest		4000		100
5.	PEG 6000	PPG 2000	TMXDI	0,5 : 0,5 : 1,02					
a)	mit 5 Gew.-% an NaCl					40000	(auch nach 2 Wochen)		
b)	mit 25 Gew.-% an NaCl					2000			

Fortsetzung Tabelle 1 siehe nächste Seite

Fortsetzung Tabelle 1

Lfd. Nr.	Ausgangsprodukte für das PU			Äquivalents- verhältnis	Konzentration des PU in Wasser in Gew.-%				
	Polyethylen- glykol	hydrophobes Diol	Isocyanat		5	4	3	2	1
6.	PEG 6000	PTHF 2000	TMXDI	0,7 : 0,3 : 1,02					
a)	mit 5 Gew.-% an NaCl					43000	(35000 nach 2 Wochen)		
b)	mit 20 Gew.-% an NaCl					26000			
7.	PEG 6000	1,12-C ₁₂ -Diol	TMXDI	1 : 2,5 : 2,6					
a)	ohne Tensid-Zusatz als 3 %ige Lösung						800		
b)	mit Dehydrol LT7 im Gewichtsverhältnis 7 : 3 (PU : Dehydrol)						11000		
	als 3 %ige Lösung mit 2,1 Gew.-% an PU								
c)	mit Dehydrol LT7 im Gewichtsverhältnis 6 : 4 (PU : Dehydrol)								
	als 4 %ige Lösung mit 2,4 Gew.-% an PU						52000		

- 28 -

Anmerkungen

- PPG: Polypropylenglykol,
- PTHF: Polytetrahydrofuran,
- Loxanol: 1,12-Octadecandiol, technisch.
- Dehydol LT 7: Umsetzungsprodukt von 1 Mol C₁₂₋₁₈-Fettalkohol
mit 7 Molen Ethylenoxid,
- Das Beispiel 1e) wurde im Unterschied zu den Beispielen 1a) bis
1d) bei 145 in 4 Stunden hergestellt.

Patentansprüche

1. Hydrophiles hochmolekulares nichtionisches Polyurethan, gekennzeichnet durch seine Wasserlöslichkeit und seine spezifische Viskosität von mindestens 0,4 (1 %ige wäßrige Lösung bei 20 °C).
2. Polyurethan nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine Wasserlöslichkeit in jedem Mischungsverhältnis bei 20 °C, insbesondere durch eine Wasserlöslichkeit von mindestens 70 Gew.-%, bezogen auf die Lösung.
3. Polyurethan nach Anspruch 1 oder 2 mit einem Molekulargewicht, das durch eine spezifische Viskosität von 0,5 bis 6,0, insbesondere 0,7 bis 4,0, gekennzeichnet ist (1 %ige wäßrige Lösung bei 20 °C).
4. Polyurethan nach mindestens einem der Ansprüche 1, 2 oder 3, gekennzeichnet durch eine Schmelzviskosität von mehr als 5, vorzugsweise mehr als 30 und insbesondere mehr als 100 Pas für Polyurethane mit Polyethylenglykol als alleiniger Diol-Komponente und mehr als 3, vorzugsweise mehr als 5 und insbesondere mehr als 10 Pas bei 175 °C nach Epprecht für Polyurethane mit zusätzlichen hydrophoben Diolen.
5. Polyurethan nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, gekennzeichnet durch einen Kristallisationsgrad von 20 bis 80, insbesondere von 30 bis 65 %, bezogen auf den Kristallisationsgrad von Polyethylenglykol speziell käufliches Polyethylenglykol 6 000.

- 30 -

6. Polyurethan nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, gekennzeichnet durch die Struktureinheiten:

a) - $O(-CH_2-CH_2-O)_n-$,

wobei $n = 8$ bis 500 , insbesondere 20 bis 300 ist

b) - $CO-NH-X-NH-CO-$,

wobei X ein aliphatischer oder cycloaliphatischer Rest, insbesondere ein Rest von m -Tetramethylxyloldiisocyanat (TMXDI) ist, und

c) $-O-Y-O-$,

wobei Y ein hydrophober Rest ist, insbesondere entweder

$(-CH_2-CH(CH_3)-O)_m-CH_2-CH(CH_3)-$,

$(-CH_2-CH(C_2H_5)-O)_m-CH_2-CH(C_2H_5)-$ und

$(-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-O)_m-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$

mit $m = 8$ bis 500 , insbesondere 20 bis 300 , oder aber Alkylen- oder Cycloalkylen-Gruppen mit 2 bis 44 , insbesondere 6 bis 36 C-Atomen,

wobei c) von 0 bis 40 , insbesondere 2 bis 30 , vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf a) + c) im Polyurethan ausmacht.

7. Polyurethan nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6 in Form einer wäßrigen Lösung von 1 bis 40 , insbesondere von 2 bis 30 Gew.-%.

8. Herstellung des Polyurethans nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, gekennzeichnet durch eine Umsetzung mindestens eines wasserlöslichen Polyethylenglykols, vorzugsweise mit der allgemeinen Formel $HO-(CH_2-CH_2-O)_nH$, sowie gegebenenfalls mindestens einem hydrophoben Diol der allgemeinen Formel $HO-Y-OH$ mit mindestens einem Diisocyanat der allgemeinen Formel $OCN-X-NCO$, wobei n , m , X und Y die in Anspruch 6 angegebene Bedeutung haben, ohne Katalysatorzusatz in der Schmelze bei 80 bis 200 °C, bevorzugt bei 120 bis 180 °C.

- 31 -

9. Verwendung des Polyurethans nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7 als Basis für einen Klebstoff, insbesondere einen Schmelzklebstoff oder als Lösungsklebstoff, z.B. Tapetenklebstoff und Etikettierklebstoff.
10. Verwendung des Polyurethans nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7 als Stabilisator bei der Emulsionspolymerisation insbesondere von Vinylacetat und Vinylchlorid sowie bei der Copolymerisation von Ethylen- und Vinylacetat.
11. Verwendung des Polyurethans nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7 als Verdickungsmittel für wäßrige Systeme, insbesondere zusammen mit nichtionischen Tensiden.
12. Polyurethan nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der hydrophobe Rest von mindestens einem der folgenden Diole stammt: Polypropylenglykol, Polytetrahydrofuran (beide mit Molekulargewichten 400 bis 3000, insbesondere 1000 bis 2000), 1,10-Decandiol, 1,12-Dodecandiol, 1,12-Octadecandiol, 1,2-Octandiol, 1,2-Dodecandiol, 1,2-Tetradecandiol, 1,2-Hexadecandiol und 1,2-Octadecandiol.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 93/03526

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 5 C08G18/48 C08G18/66 C09J175/08 C09D7/00 C08F2/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 5 C08G C09D C09J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE,B,11 27 082 (HOECHST) 5 April 1962 see claims 1,2 see column 2, line 27 - column 3, line 14 see column 3, line 37 - line 42 see example 4	1-8,12
X	US,A,3 660 010 (P.C. GEORGOUDIS ET AL.) 2 May 1972 see claim 1 see examples 1,3	1-8
X	GB,A,1 156 784 (I.C.I.) 2 July 1969 see claims 1-9 see page 1, line 39 - page 2, line 82 see examples 1,3	1-8
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"B" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 March 1994

Date of mailing of the international search report

18. 03. 94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Puymbroeck, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 93/03526

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR,A,1 279 244 (DEERING MILLIKEN) 13 November 1961 see page 2, left column, paragraph 2 - right column, paragraph 2 ----	1
A	US,A,3 539 482 (F.D. STEWART) 10 November 1970 see claims 1-8 ----	1
X	EP,A,0 334 032 (BAYER) 27 September 1989 see claims 1,3 see page 2, line 49 - page 3, line 2 see page 4, line 8 - line 13 ----	1,10
X	US,A,4 496 708 (D.C. DEHM ET AL.) 29 January 1985 see claims 1,14,21 see column 3, line 52 - column 4, line 17 see column 8, line 55 - column 10, line 20 ----	1,11
X	DATABASE WPI Week 7907, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 79-12757B & JP,A,54 001 347 (DAINIPPON INK) 8 January 1979 see abstract -----	1,9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 93/03526

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-B-1127082		NONE	
US-A-3660010	02-05-72	NONE	
GB-A-1156784	02-07-69	NONE	
FR-A-1279244		CH-B- 370739 CH-B- 398974 CH-A- 456760 DE-A- 1419423 GB-A- 928049 NL-C- 127106 NL-A- 250774 US-A- 3061470 US-A- 3061471 US-A- 3189578	06-02-69
US-A-3539482	10-11-70	NONE	
EP-A-0334032	27-09-89	DE-A- 3806066 JP-A- 1268703 US-A- 4918129	07-09-89 26-10-89 17-04-90
US-A-4496708	29-01-85	AU-B- 579596 AU-A- 3653384 CA-A- 1227594 EP-A- 0151748 JP-A- 2049021 JP-B- 1055654 JP-C- 1572664 JP-A- 60144317 OA-A- 7892	01-12-88 20-06-85 29-09-87 21-08-85 19-02-90 27-11-89 20-08-90 30-07-85 20-11-86

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 93/03526

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
IPK 5	C08G18/48	C08G18/66 C09J175/08 C09D7/00 C08F2/30
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
IPK 5 C08G C09D C09J		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE,B,11 27 082 (HOECHST) 5. April 1962 siehe Ansprüche 1,2 siehe Spalte 2, Zeile 27 - Spalte 3, Zeile 14 siehe Spalte 3, Zeile 37 - Zeile 42 siehe Beispiel 4	1-8,12
X	US,A,3 660 010 (P.C. GEORGOUDIS ET AL.) 2. Mai 1972 siehe Anspruch 1 siehe Beispiele 1,3	1-8
X	GB,A,1 156 784 (I.C.I.) 2. Juli 1969 siehe Ansprüche 1-9 siehe Seite 1, Zeile 39 - Seite 2, Zeile 82 siehe Beispiele 1,3	1-8
--- -/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie	
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung getracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nabeliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts	
2. März 1994	18. 03. 94	
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter	
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016	Van Puymbroeck, M	

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	FR,A,1 279 244 (DEERING MILLIKEN) 13. November 1961 siehe Seite 2, linke Spalte, Absatz 2 - rechte Spalte, Absatz 2 ---	1
A	US,A,3 539 482 (F.D. STEWART) 10. November 1970 siehe Ansprüche 1-8 ---	1
X	EP,A,0 334 032 (BAYER) 27. September 1989 siehe Ansprüche 1,3 siehe Seite 2, Zeile 49 - Seite 3, Zeile 2 siehe Seite 4, Zeile 8 - Zeile 13 ---	1,10
X	US,A,4 496 708 (D.C. DEHM ET AL.) 29. Januar 1985 siehe Ansprüche 1,14,21 siehe Spalte 3, Zeile 52 - Spalte 4, Zeile 17 siehe Spalte 8, Zeile 55 - Spalte 10, Zeile 20 ---	1,11
X	DATABASE WPI Week 7907, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 79-12757B & JP,A,54 001 347 (DAINIPPON INK) 8. Januar 1979 siehe Zusammenfassung -----	1,9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 93/03526

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-B-1127082		KEINE	
US-A-3660010	02-05-72	KEINE	
GB-A-1156784	02-07-69	KEINE	
FR-A-1279244		CH-B- 370739 CH-B- 398974 CH-A- 456760 DE-A- 1419423 GB-A- 928049 NL-C- 127106 NL-A- 250774 US-A- 3061470 US-A- 3061471 US-A- 3189578	06-02-69
US-A-3539482	10-11-70	KEINE	
EP-A-0334032	27-09-89	DE-A- 3806066 JP-A- 1268703 US-A- 4918129	07-09-89 26-10-89 17-04-90
US-A-4496708	29-01-85	AU-B- 579596 AU-A- 3653384 CA-A- 1227594 EP-A- 0151748 JP-A- 2049021 JP-B- 1055654 JP-C- 1572664 JP-A- 60144317 OA-A- 7892	01-12-88 20-06-85 29-09-87 21-08-85 19-02-90 27-11-89 20-08-90 30-07-85 20-11-86